

PREPREG AND LAMINATE

Publication number: JP2002348392 (A)

Publication date: 2002-12-04

Inventor(s): ISHIDA TAKEHIRO; TAKADA TOSHIHARU +

Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD +

Classification:

- **international:** C08J5/24; B32B15/08; B32B15/092; C08K5/544; C08L63/00; C08J5/24;
B32B15/08; C08K5/00; C08L63/00; (IPC1-7): C08J5/24; B32B15/08; C08K5/544;
C08L63/00

- **European:**

Application number: JP20010159105 20010528

Priority number(s): JP20010159105 20010528

Abstract of JP 2002348392 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a prepreg which can give a laminate excellent in flame retardance, adhesion to a metal foil, and laser processibility. **SOLUTION:** An organic fibrous substrate is impregnated with an epoxy resin composition containing a phosphorus-containing epoxy resin, a curing agent, and an imidazolesilane compound which is a surface treatment agent for organic fibers.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-348392

(P2002-348392A)

(43)公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 F 0 7 2
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J 4 F 1 0 0
	1 0 5		S 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/544			1 0 5 A
		C 0 8 K 5/544	
	審査請求 未請求 請求項の数 5	OL (全 6 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-159105(P2001-159105)

(22)出願日 平成13年5月28日 (2001.5.28)

(71)出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72)発明者 石田 武弘

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株
式会社内

(72)発明者 高田 俊治

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株
式会社内

(74)代理人 100087767

弁理士 西川 恵清 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プリプレグ及び積層板

(57)【要約】

【課題】 難燃性、金属箔の密着性及びレーザ加工性が高い積層板を得ることができるプリプレグを提供する。

【解決手段】 リン含有エポキシ樹脂と硬化剤及び有機繊維用表面処理剤であるイミダゾールシラン系化合物とを含有するエポキシ樹脂組成物を有機繊維基材に含浸する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン含有エポキシ樹脂と硬化剤及び表面処理剤であるイミダゾールシラン系化合物とを含有するエポキシ樹脂組成物を有機繊維基材に含浸して成ることを特徴とするプリプレグ。

【請求項2】 エポキシ樹脂組成物中にイミダゾールシラン系化合物をエポキシ樹脂100質量部に対して0.2~2.0質量部含有して成ることを特徴する請求項1に記載のプリプレグ。

【請求項3】 エポキシ樹脂組成物中の樹脂固形分に対するリン量の割合が1.3~2.0質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載のプリプレグ。

【請求項4】 有機繊維基材として全芳香族系アラミド繊維不織布を用いて成ることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載のプリプレグを加熱加圧成形して成ることを特徴とする積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属箔張り積層板などの積層板の絶縁層を形成するためのプリプレグ及びこれを用いて形成される積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、繊維を織成して得られる補強基材にエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸させてプリプレグを形成することが行われており、また、このプリプレグに銅箔等の金属箔を重ねて加熱加圧することにより、プリプレグの硬化物である絶縁層と絶縁層の表面に接着された金属箔とから構成される金属箔張り積層板を形成することが行われている。

【0003】 上記のような積層板の難燃性の向上のために、従来では臭素などのハロゲンを含有するエポキシ樹脂（臭素化エポキシ樹脂）を用いていたが、焼却などによりダイオキシン等が発生するという問題が生じるので、最近では、難燃性を向上させ且つノンハロゲン化を図るために、リン成分を配合したエポキシ樹脂（リン含有エポキシ樹脂）を用いるようにしている。しかし、リン含有エポキシ樹脂を用いると、積層板の絶縁層と金属箔との密着性（接着性）及び絶縁層中の補強基材と硬化樹脂（樹脂マトリックス）との密着性が低下するという問題があった。特に、スルーホールの形成等の際のレーザ加工性を向上させるために、補強基材の繊維としてアラミド繊維等の有機繊維を用いた場合はガラス繊維を用いた場合に比べて、上記の問題が顕著に発生するものであった。これは、有機繊維がガラス繊維に比べて表面活性が低いために起こるものであり、そこで、従来では有機繊維の表面活性を向上させるために、有機繊維にプラズマ処理やエキシマレーザ処理を施すことが検討されている。しかしながら、これらの処理は効果が明確に得

られなかったり設備が大掛かりになったりコストが多大になったりして実用化が困難であった。

【0004】 そこで、特開平11-335972号公報では、有機繊維の表面を活性化するための表面処理剤を用いて補強基材である有機繊維基材を処理した後、この有機繊維基材に熱硬化性樹脂を含浸させてプリプレグを形成するようにしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平11-335972号公報では、有機繊維基材を表面処理剤で処理しているので、金属箔張り積層板における絶縁層の補強基材と硬化樹脂（樹脂マトリックス）の密着性（接着性）は向上させることはできるものの、絶縁層の硬化樹脂と金属箔との密着性は低いという問題があり、金属箔が絶縁層から剥がれてしまう恐れがあった。

【0006】 本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、難燃性、金属箔の密着性及びレーザ加工性が高い積層板を得ることができるプリプレグ及びこれを用いた積層板を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1に係るプリプレグは、リン含有エポキシ樹脂と硬化剤及び表面処理剤であるイミダゾールシラン系化合物とを含有するエポキシ樹脂組成物を有機繊維基材に含浸して成ることを特徴とするものである。

【0008】 また、本発明の請求項2に係るプリプレグは、請求項1の構成に加えて、エポキシ樹脂組成物中にイミダゾールシラン系化合物をエポキシ樹脂100質量部に対して0.2~2.0質量部含有して成ることを特徴するものである。

【0009】 また、本発明の請求項3に係るプリプレグは、請求項1又は2の構成に加えて、エポキシ樹脂組成物中の樹脂固形分に対するリン量の割合が1.3~2.0質量%であることを特徴とするものである。

【0010】 また、本発明の請求項4に係るプリプレグは、請求項1乃至3のいずれか記載の構成に加えて、有機繊維基材として全芳香族系アラミド繊維不織布を用いて成ることを特徴とするものである。

【0011】 本発明の請求項5に係る積層板は、請求項1乃至4のいずれかに記載のプリプレグを加熱加圧成形して成ることを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0013】 本発明で用いるエポキシ樹脂組成物は、リン含有エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂の硬化剤と、表面処理剤であるイミダゾールシラン系化合物とを含有するものである。リン含有エポキシ樹脂は任意の方法で生成することができるが、例えば、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（エポキシ樹脂）と、

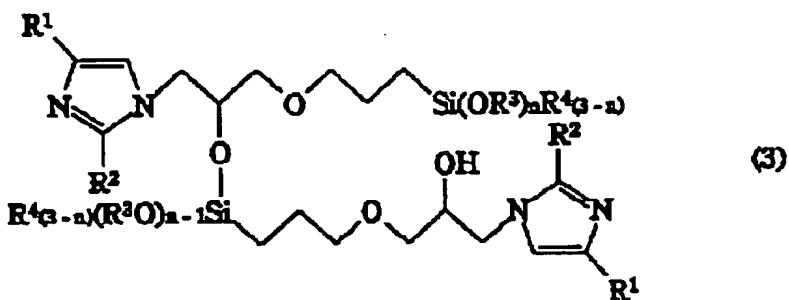
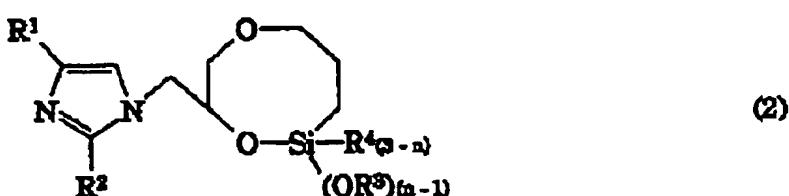
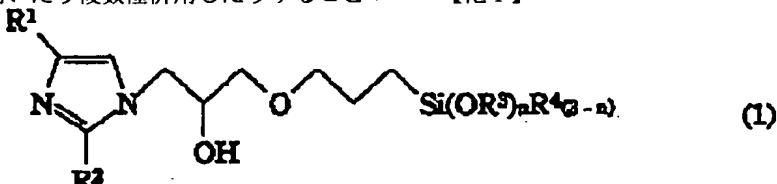
トリフェニルfosfinやジフェニルfosfinなど、リーン化合物と反応させることによって生成することができる。1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物などの任意のものを単独で用いたり複数種併用したりすること*

*ができる。

【0014】エポキシ樹脂の硬化剤は従来から用いられている既知のものであって、例えば、ジシアンジアミド、各種アミン類、酸無水物、フェノール化合物等を単独で用いたり複数種併用したりすることができる。イミダゾールシラン系化合物は下記の(1)～(3)に示すものを例示することができる。

【0015】

【化1】



【0016】ただし、式中のR'は水素、ビニル基または炭素数が1～5のアルキル基、R''は水素または炭素数が1～20のアルキル基、R³、R'は炭素数が1～3のアルキル基、nは1～3の整数を示す。

【0017】また、このイミダゾールシラン系化合物は上記リーン含有エポキシ樹脂の硬化促進剤としての作用も示すものである。これらの他にエポキシ樹脂組成物にはリーン含有エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を配合しても良い。

【0018】そして、本発明に用いるエポキシ樹脂組成物は、上記のリーン含有エポキシ樹脂と硬化剤とイミダゾールシラン系化合物とを配合し、さらに必要に応じて他のエポキシ樹脂を配合して混合することによって調製することができる。この時、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂の1当量に対して硬化剤が0.8～1.2当量となるように、リーン含有エポキシ樹脂とその他のエポキ

シ樹脂及び硬化剤の配合量を設定するものである。

【0019】また、このエポキシ樹脂組成物中にはイミダゾールシラン系化合物がエポキシ樹脂（リーン含有エポキシ樹脂とその他の必要に応じて配合されるエポキシ樹脂の両方）100質量部に対して0.2～2.0質量部含有されていることが好ましい。イミダゾールシラン系化合物の含有量がエポキシ樹脂100質量部に対して0.2質量部よりも少ないと、後述の積層板の絶縁層と金属箔との密着性（接着性）及び絶縁層中の補強材と硬化樹脂（樹脂マトリックス）との密着性が低下する恐れがあり、一方、イミダゾールシラン系化合物の含有量がエポキシ樹脂100質量部に対して2.0質量部よりも多いと、積層板の耐熱性が低下する恐れがある。また、エポキシ樹脂組成物中の樹脂固形分（リーン含有エポキシ樹脂とその他の必要に応じて配合されるエポキシ樹脂と硬化剤の合計）に対するリーン量の割合は1.3～

2. 0質量%であることが好ましい。エポキシ樹脂組成物中の樹脂固形分に対するリン量の割合が1. 3質量%より少ないと、後述の積層板に高い難燃性（UL-94試験におけるV-0）を確保することができない恐れがあり、一方、エポキシ樹脂組成物中の樹脂固形分に対するリン量の割合が2. 0質量%より少ないと、積層板の絶縁層と金属箔との密着性（接着性）及び絶縁層中の補強基材と硬化樹脂（樹脂マトリックス）との密着性が低下したり、積層板の耐熱性が低下したりする恐れがある。

【0020】本発明のプリプレグは上記のエポキシ樹脂組成物を補強基材である有機繊維基材に含浸させた後、乾燥させ、さらに有機繊維基材中のエポキシ樹脂組成物を加熱等によりBステージ状態にまで半硬化させることによって形成することができる。エポキシ樹脂組成物を有機繊維基材に含浸させるにあたっては、エポキシ樹脂組成物をジメチルホルムアミドやメチルエチルケトン等の溶剤に溶解して樹脂ワニスを調製し、この樹脂ワニスに有機繊維基材を浸漬するなどの方法を採用することができる。また、有機繊維基材としては、ポリパラフェニレンテレフタルアミドなどの全芳香族系アラミドから作成される繊維をバインダーで接着して形成される全芳香族系アラミド繊維不織布を用いることができる。このように補強基材として全芳香族系アラミド繊維不織布を用いることによって、ガラス繊維不織布を用いた場合に比べて、低α化（低熱膨張率化）や積層板のレーザ加工性の向上を図ることができるものである。尚、プリプレグの樹脂量は任意に設定することができるが、例えば、4.5～6.5質量%にすることができる。

【0021】本発明の積層板は、プリプレグの硬化物からなる絶縁層とこの絶縁層の片面あるいは両面に銅箔等の金属箔が積層された片面あるいは両面金属箔張り積層板として形成することができる。このような積層板を形成するにあたっては、上記のプリプレグを一枚あるいは複数枚重ねて用意し、このプリプレグの表面に銅箔等の金属箔を重ね合わせ、この重ね合わせたものを加熱加圧成形するものであり、これにより、プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物を硬化させて絶縁層を形成すると共に、プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の硬化により絶縁層の表面に金属箔を接着するものである。この時の加熱加圧条件はエポキシ樹脂組成物の組成等に応じて適宜設定することができるが、例えば、温度180～200℃、圧力20～50MPa、時間60～180分間にそれぞれ設定することができる。

【0022】

【実施例】以下本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0023】（実施例1乃至10及び比較例1乃至3）表1に示す割合でエポキシ樹脂とリン含有エポキシ樹脂と硬化剤とイミダゾールシラン系化合物とを配合して工

10 ポキシ樹脂組成物を調製した。エポキシ樹脂としては、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製の「EPICLON HP7200H」）を用いた。硬化剤としては二種類用い、一方の硬化剤Aとしては、ビスフェノールA型ノボラック樹脂（大日本インキ化学工業（株）製の「エピキュアYLH129」）を、他方の硬化剤Bとしては、4-4ジアミノジメチルスルフォン（和歌山化成製の「セイカキュア-S」）をそれぞれ用いた。イミダゾールシラン系化合物としては上記の化学式（1）のもの（ジャパンエンジニア（株）製の「IS-1000」で、R¹R²R³は、アルキル基）を用いた。

20 【0024】リン含有エポキシ樹脂は次のようにして調製した。まず、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口ガラスセパラブルフラスコに9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-オスファフェナントレン-10オキサイド（三光化学（株）製の「HC-A」）とトルエンを仕込み加熱溶解する。次に、1,4-ナフトキノンを反応に注意しながら分割投入する。この反応終了後に、クレゾールノボラック樹脂（東都化成（株）製の「YDCN-701」）を入れ、窒素ガスを封入しながら120℃で攪拌、溶解した。この後、トリフェニルfosfinを添加し、150℃で4時間反応させることによって、リン含有エポキシ樹脂を得た。

30 【0025】上記のようにして得られたエポキシ樹脂組成物をM E K（メチルエチルケトン）に溶解させて樹脂ワニスを調製し、これを補強基材に含浸させ、乾燥後に、160℃、6分の条件で加熱半硬化させることによって、樹脂量が5.0質量%のプリプレグを形成した。補強基材として用いられる全芳香族系アラミド繊維不織布としてはデュポン帝人アドバンスドペーパー製の「N-718#100」を用い、ガラス布としては日東紡製の「16ES136」を用い、液晶ポリエステル不織布としてはクラレ製の「ベルクスHSKB-40」を用いた。

40 【0026】上記のようにして得られたプリプレグを8枚用い、プリプレグの両面に厚み18μmの銅箔を重ね合わせると共にこの重ね合わせたものを200℃、50MPa、60分間の条件で加熱加圧することによって、厚み0.8mmの両面銅張り積層板を得た。

【0027】上記のようにして得られたプリプレグ及び積層板について、難燃性、耐熱性、接着性、レーザ加工性を評価した。難燃性は上記の両面銅張り積層板に対してUL-94評価を実施し、V-0のものに○を、V-1のものに△を、燃焼したものに×をそれぞれ付した。耐熱性は上記の両面銅張り積層板を50mm角のサンプルに切断し、このサンプルをオープンで60分加熱処理を行い、銅箔の膨れが発生したときの温度を確認した。接着性は上記の両面銅張り積層板を50mm角のサンプルに切断し、このサンプルを用いてJIS C 648

1に準拠して評価した。

【0028】レーザ加工性は半硬化状態の上記プリプレグを一枚用意し、これにレーザを照射して穴あけ加工を行うことにより評価した。レーザとしては炭酸ガスレーザを用い、その条件はマスク系2.1mm、加工エネルギー24.2mJ/P、パルス幅15μm、ショット数1ショットとし、直径100μmの穴をあけるようにし*

*た。そして、穴の内壁の表面粗度を測定し、表面凹凸の高低差が10μm以下のものに○を、10~30μm未満のものに△を、30μm以上のものに×をそれぞれ付した。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

		(単位は質量部)						
配合 特性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	
	エポキシ樹脂	—	—	—	—	30	40	
	リン含有エポキシ樹脂	100	100	100	100	70	60	
	硬化剤A	39	39	39	39	39	39	
	硬化剤B	—	—	—	—	—	—	
	イミダゾールシラン系化合物	1.0	0.2	0.1	2.0	3.0	1.0	
	イミダゾールシラン系化合物の含有量(%) (対エポキシ樹脂)	1.0	0.2	0.1	2.0	3.0	1.0	
	リン含有量(%) (対樹脂)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.3	1.1	
	補強基材	アラミド不織布	アラミド不織布	アラミド不織布	アラミド不織布	アラミド不織布	アラミド不織布	
	難燃性	○	○	○	○	○	△	
特性	耐熱性(℃)	270	270	270	260	240	270	
	接着性(kN/m)	1.6	1.6	1.3	1.6	1.6	1.6	
	レーザ加工性	○	○	○	○	○	○	

		実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3
配合 特性	実施例8	10	—	—	100	—	—
	エポキシ樹脂	90	100	100	100	—	100
	リン含有エポキシ樹脂	—	—	39	39	39	39
	硬化剤A	15	15	—	—	—	—
	硬化剤B	—	—	—	—	—	—
	イミダゾールシラン系化合物	1.0	1.0	1.0	—	—	—
	イミダゾールシラン系化合物の含有量(%) (対エポキシ樹脂)	1.0	1.0	1.0	—	—	—
	リン含有量(%) (対樹脂)	2.0	2.2	1.8	1.8	—	—
	補強基材	アラミド不織布	アラミド不織布	液晶ポリエスチル不織布	アラミド不織布	アラミド不織布	ガラス布
	難燃性	○	○	○	○	×	○
特性	耐熱性(℃)	260	240	270	270	270	270
	接着性(kN/m)	1.5	1.3	1.6	1.2	1.6	1.6
	レーザ加工性	○	○	△	○	○	×

【0030】表1から明らかなように、比較例1ではアラミド不織布を用いたにもかかわらずイミダゾールシラン系化合物を配合していないので、イミダゾールシラン系化合物を配合した実施例1乃至10よりも接着性に劣るものであった。また、比較例2はリン含有エポキシ樹脂を配合していないので、リン含有エポキシ樹脂を配合した実施例1乃至10よりも難燃性に劣るものであった。また、比較例3はガラス布を補強基材として用いているので、有機纖維基材を用いた実施例1乃至10よりもレーザ加工性に劣るものであった。

【0031】実施例3は他の実施例に比べてイミダゾールシラン系化合物の配合量が少ないので、他の実施例に比べて接着性が低下する傾向にある。また、実施例5は他の実施例に比べてイミダゾールシラン系化合物の配合量が多いので、他の実施例に比べて耐熱性が低下する傾向にある。また、実施例7は他の実施例に比べてリン含有エポキシ樹脂の配合量が少ないので、他の実施例に比べて難燃性が低下する傾向にある。また、実施例9は他の実施例に比べてリン含有エポキシ樹脂の配合量が多いので、他の実施例に比べて耐熱性や接着性が低下する傾向にある。さらに実施例10は補強基材として液晶ポリ

30 エステル不織布を用いているので、アラミド纖維の有機纖維基材を用いた他の実施例よりもレーザ加工性が低下する傾向にある。

【0032】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1の発明は、リン含有エポキシ樹脂と硬化剤及び表面処理剤であるイミダゾールシラン系化合物とを含有するエポキシ樹脂組成物を有機纖維基材に含浸するので、このプリプレグを加熱加圧硬化させて積層板を形成することによって、リン含有エポキシ樹脂により積層板の難燃性を高くすることができると共にイミダゾールシラン系化合物により積層板の金属箔の密着性を高くすることができ、さらに、有機纖維基材により積層板のレーザ加工性を高くすることができるものである。

【0033】また本発明の請求項2の発明は、エポキシ樹脂組成物中にイミダゾールシラン系化合物をエポキシ樹脂100質量部に対して0.2~2.0質量部含有するので、金属箔の密着性及び耐熱性がより高い積層板を得ることができるものである。

【0034】また本発明の請求項3の発明は、エポキシ樹脂組成物中の樹脂固形分に対するリン量の割合が1.

3~2. 0質量%であるので、難燃性及び金属箔の密着性がより高い積層板を得ることができるものである。

【0035】また、本発明の請求項4の発明は、有機繊維基材として全芳香族系アラミド繊維不織布を用いるので、レーザ加工性がより高い積層板を得ることができる*

* ものである。

【0036】本発明の請求項5の発明は、請求項1乃至4のいずれかに記載のプリプレグを加熱加圧成形するので、難燃性、金属箔の密着性及びレーザ加工性を高くすることができるものである。

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁷
C O 8 L 63/00

識別記号

F I
C O 8 L 63/00

テ-マコト(参考)
C

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB06 AB29 AD27
AD28 AD32 AD33 AE01 AE14
AF21 AF25 AF26 AF27 AF28
AF30 AG03 AH02 AH31 AK05
AK14 AL12
4F100 AB01 AB33 AK47A AK53A
BA01 BA02 CA02A CA30A
DG01A DG06A DG11A DG15A
DH01A EJ172 EJ422 EJ65A
GB43 JK06
4J002 CD051 CD061 CD111 CD201
EJ006 EL136 EN006 EN016
ER026 EU116 EX087 FD146
FD207 GQ01